

新型催化剂酯化高酸原油脱酸的研究

梁金强¹, 王延臻², 钟读乐²

(1. 中国石油工程设计有限公司新疆设计院, 新疆 克拉玛依 834000;
2. 中国石油大学重质油国家重点实验室, CNPC 催化重点实验室, 山东 东营 257061)

摘要: 利用机械混合法合成用于高酸原油酯化脱酸的固体催化剂, 催化剂能够有效降低原油的酸值, 减轻高酸值原油对管线和生产装置的腐蚀。并对此催化剂进行了表面结构、机械抗压强度及透射电镜的表征, 同时还考察了催化剂的使用寿命, 催化剂在 155h 后仍然保持 80% 以上的脱酸率, 能够满足固定床的要求, 可以用在固定床反应器上。加入改性组分后的催化剂其机械抗压强度明显提高, 且在高温段与不加改性组分的脱酸效果相当。

关键词: 高酸原油; 酯化; 脱酸; 催化剂

中图分类号: TE624

文献标识码: A

文章编号: 0253-4320(2011)02-0040-03

Study on new deacidification catalyst for crude oil with high acid value

LIANG Jin-qiang¹, WANG Yan-zhen², ZHONG Du-le²

(1. Xinjiang Design Institute, China Petroleum Engineering Co., Ltd., Kelamayi 834000, China;

2. State Key Laboratory of Heavy Oil Processing, Key Laboratory of Catalysis, CNPC, China University of Petroleum, Dongying 257061, China)

Abstract: The solid catalyst for esterification to remove naphthenic acid from the high acid crude oil is synthesized by mechanical mixing method. This catalyst can reduce the acid value of crude oil effectively to alleviate the corrosion of pipelines and production facilities by high acid value of crude oil. The catalyst's surface structure, mechanical compressive strength are characterized. And its lifecycle is investigated. The results show that the catalyst still remains the high deacidification rate of 80% after 155 hours, which can meet the requirements for fixed-bed reactor. After modified component added, the mechanical compressive strength of catalyst is increased significantly, and in the high-temperature section, the deacidification effect is equivalent to the catalyst without modification components added.

Key words: high-acid crude oil; esterification; deacidification; catalyst

高酸原油的加工存在着许多经济和技术上的困难, 高酸原油中的环烷酸^[1]对炼油设备腐蚀很严重, 这已经得到炼油界的共识, 环烷酸对炼油设备的腐蚀在低温下很轻微, 但在高温下^[2]就变得很严重, 而且原油酸值越高, 腐蚀越厉害, 因此脱除原油中的环烷酸具有很重要的意义。环烷酸的化学性质和脂肪酸相似, 它具有普通羧酸的一切性质, 在一定条件下, 它也可以和醇发生酯化反应, 得到环烷酸酯, 并生成水。专利 CN 03112236.1^[3]就是根据环烷酸的这个性质提出了原油及馏分油酯化脱酸的方法。为了降低能耗, 提高酯化率^[4], 制备出合适的催化剂是关键。该课题组在多年研究的系列催化剂的基础上, 笔者合成了催化效果更好、更易于实现工业化的催化剂系列。

1 实验部分

1.1 主要原料与仪器

原料油(绥中 36-1), 中海沥青股份有限公司, 酸值 2.73 mg(KOH)/g; 氧化锌、二氧化硅, 均为分

析纯; γ -氧化铝、拟薄水铝石, 均为工业品。ASAP2010 多功能吸附仪; 日本日立 H-800 型透射电子显微镜(TEM); 大连智能试验机厂 ZQJ-II 型智能颗粒强度试验机。

1.2 催化剂的制备

采用固体混合法^[5]把活性组分、载体和助剂按不同配比混合, 充分混和后, 加入一定量的水和硝酸, 用压条机挤条, 置于 120℃ 烘箱内 4 h 烘干, 在某一温度下氮气保护焙烧 5 h, 冷却后取出催化剂, 并掐条长约 0.5 cm, 置入干燥器内备用。组成比例如表 1。

表 1 催化剂 A、B 的组成和比例

项目	活性组分 (ZnO)	载体 (γ -Al ₂ O ₃)	助剂 (拟薄水铝石)	改性组分 (SiO ₂)
催化剂 A	5	10	1	0
催化剂 B	5	10	1	1

1.3 催化剂的表征

催化剂的比表面积(BET法)、平均孔径、

收稿日期: 2010-09-08

作者简介: 梁金强(1983-), 男, 硕士生; 王延臻(1968-), 男, 博士, 教授, 主要从事润滑油添加剂的合成、油品调和、石油产品脱氮、高酸原油加工等方面的研究, 通讯联系人, yanzhenw@hdpu.edu.cn。

孔体积采用 ASAP2010 多功能吸附仪进行测定。在液氮温度下测定样品的吸附等温线,通过 77 K 氮气等温吸附的方法,利用 BET 氮吸附测定样品的比表面,利用静态容量法测定孔体积和孔径分布,从而计算孔结构参数。

用透射电镜观测催化剂的表面特征。

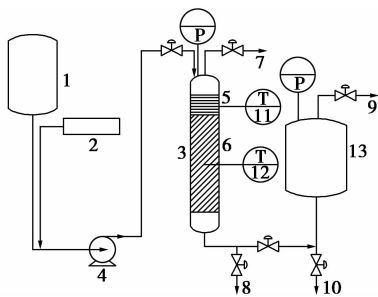
用智能颗粒强度试验机测量固定床催化剂的抗压强度。是将试样置于两板间沿着片剂径向施压,并用式(1)计算。

$$\sigma_m = F/L \quad (1)$$

式中 σ_m 为侧向抗压强度(kg/cm); F 为单粒破碎时牛顿值(N); L 为样品承受负荷长度(cm)。

1.4 实验装置

反应流程如图 1 所示:将脱水后的原油存放于原料罐内作为原料,甲醇由医用注射泵按一定比例注入原料油的管线,通过柱塞泵将原料打入反应器内。反应器为一个不锈钢管,分为 2 部分:原料预热部分和反应部分,对应有 2 个加热炉。预热部分由石英砂填充,反应部分加有催化剂。反应器上有一排空阀,用于开工时排除反应器内空气。原料由泵打入反应器后,经预热部分加热至反应温度后进入反应部分进行脱酸处理。处理后油料一部分通过取样管流出,用作产品分析;另一部分进入产品罐。产品罐上有一产品出口和压力管道,通过压力管道可以对反应装置通氮气以控制反应的压力。系统温度由控制面板调节显示,分别记录了预热段加热炉内壁温度、反应段加热炉内壁温度、原料预热后温度、反应段温度。



1—原料罐;2—甲醇注射器;3—反应器;4—注射泵;5—预热段;
6—反应段;7—放空阀;8—取样口;9—放空阀;10—产品流出阀;
11、12—热电偶控制器;13—产品罐

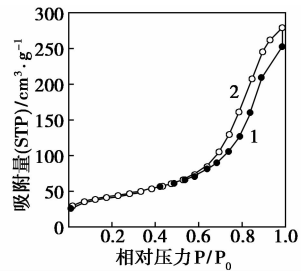
图 1 固定床催化酯化脱酸工艺流程图

2 结果与讨论

2.1 催化剂的表面结构分析

图 2 是催化剂 A 的吸附脱附等温线,从图 2 可

看出,该等温线属于布朗诺尔(Brunauer)分类^[6]的 5 种等温线类型中的 IV 型。图 2 中滞后环的吸附支和脱附支在中等 P/P_0 区分离,并且都很陡直,根据德·博尔(de Boer)的分类,滞后环属于 A 型,可知考察的催化剂的孔结构是两端开口的管状毛细孔,部分略宽的管状孔,两端是窄短颈而中部宽阔的管状孔。



1—吸附;2—脱附

图 2 催化剂的吸附脱附曲线

催化剂 A 的 BET 数据见表 2。从表 2 可看到,催化剂 A 的比表面积较高,孔容和孔径较大。

表 2 预酯化催化剂的 BET 数据

比表面积/ $\text{m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$	孔容/ $\text{cm}^3 \cdot \text{g}^{-1}$	孔径/nm
149.7	0.43	11.5

2.2 催化剂的 TEM 表征

用透射电镜观测新鲜的催化剂 A 的表面特征,如图 3 所示。从图 3 可以清楚地看到催化剂的形貌,孔道呈较均匀的分布,活性组分比较均匀地分布在载体上。

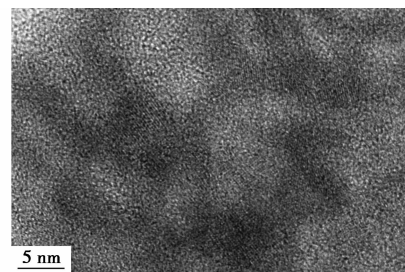


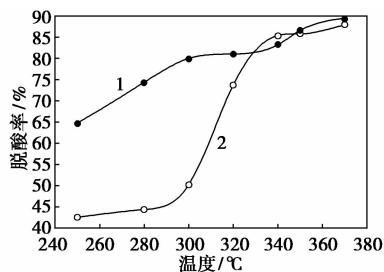
图 3 催化剂 A 的 TEM 照片

2.3 催化剂的抗压强度实验

测量固定床催化剂的抗压强度 25 次,计算得到的抗压强度数据取平均值,得到催化剂 A 和催化剂 B 的侧向抗压强度分别为 38.98 N/cm 和 65.33 N/cm。发现在催化剂中加入改性组分后,催化剂的侧向抗压强度明显提高了,添加了改性组分的催化剂更易于工业化。

2.4 催化剂的酯化脱酸效果

分别采用 A、B 2 种催化剂作为酯化催化的催化剂,利用该课题组的固定床微型反应器,甲醇/原油摩尔比 2%、空速为 1.0 h^{-1} 在各个不同温度条件下酯化反应,测酯化后油样的酸值,计算得到脱酸率,如图 4 所示。



1—催化剂 A;2—催化剂 B

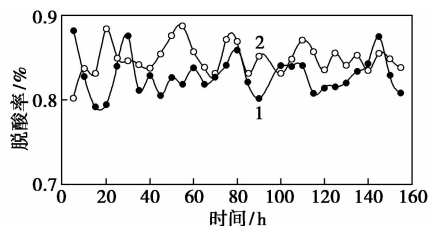
图 4 不同温度下 2 种催化剂的脱酸效果

由图 4 可以得出,加入改性组分后的催化剂 B 更适用于温度较高的反应温度段,催化脱酸效果与不加改性组分在相同温度下相当。随着温度的升高,脱酸率也逐渐升高,反应温度为 350°C 时,催化剂 A、B 的脱酸率分别为 85.7% 和 86.5%,脱酸后的原油酸值均在 $0.5 \text{ mg}(\text{KOH})/\text{g}$ 以下,能够满足工业生产的需要。

2.5 催化剂的使用寿命

固定床操作过程中催化剂不能更换,催化剂需要频繁再生的反应一般不宜使用,因此催化剂的使用周期也是固定床反应需要考虑的影响因素。在反应温度为 350°C 、甲醇/原油摩尔比为 2%、空速 1.0 h^{-1} 的条件下,每隔 5 h 取样 1 次,考察催化剂的使用寿命,如图 5 所示。

从图 5 可以看出,催化剂 A、B 在使用了 155 h 后仍然保持活性,脱酸率仍然保持在 80% 以上,说明此催化剂寿命长,可以在固定床中使用。



1—催化剂 A;2—催化剂 B

图 5 催化剂的使用寿命

3 结语

(1) 催化剂 A 和催化剂 B 都具有良好的脱酸效果,在反应温度 350°C 时,都能够将高酸原油的酸值降低到 $0.5 \text{ mg}(\text{KOH})/\text{g}$ 以下,能够满足工业生产的需要,催化剂 B 的催化活性在 320°C 以上酯化脱酸效果更好;

(2) 加入改性组分后的催化剂 B 具有较高的机械抗压强度,且催化酯化脱酸率与不加改性组分的催化剂 A 在高温段相当;

(3) 催化剂 A、B 都具有较长的使用寿命,能够满足固定床的要求。

参考文献

- [1] 任晓光,宋永吉,任绍梅,等.高酸值原油环烷酸的结构组成[J].过程工程学报,2003,3(3):218-221.
- [2] 吕振波,田松柏,翟玉春,等.原油中环烷酸腐蚀预测方法综述[J].石油化工腐蚀与防护,2004,21(3):1-3.
- [3] 王延臻,戴林林,马平,等.原油及馏分油酯化脱酸的方法:中国,1456638[P].2003-11-19.
- [4] 孙雪莹,王延臻,刘晨光.重质高酸原油酯化脱酸催化剂的研究[J].石油学报:石油加工,2007,23(03):92-95.
- [5] 王延臻,颜景涛,梁金强,等.一种用于高酸原油酯化脱酸的催化剂的制备方法:中国200810237625[P].2008-11-25.
- [6] 刘维桥,孙桂大.固体催化剂实用研究方法[M].北京:中国石化出版社,1999:11. ■

中石化“十二五”将“积极发展煤化工”

2010 年年底中国石化公布了“十二五”期间的发展目标任务,其中“积极发展煤化工”被列入规划中。

中国石化 12 月 25 日在北京召开了 2011 年年度工作会议。会上中石化董事长苏树林提出了“十二五”期间,中石化发展规划的 8 个着力点。其中,第 1 个是着力推进战略性结构调整,“积极发展煤化工”位列其中。这也是中石化首次将煤化工列入在如此重要的战略地位。

近年来,煤化工业务发展十分迅速,尤其是煤制油、煤制烯烃等煤化工技术被认为在未来将替代部分传统以原油为原料生产的油品及化工产品。2010 年 12 月份以来,国

际油价持续走高,布伦特原油已高达 93 美元/桶以上。也正是如此,煤化工业务也变得更具有商业前景。

事实上,中国石化很早之前已经开始布局煤化工领域,但脚步相对一些煤炭企业较慢。此次把煤化工列入“十二五”发展目标行列,意味着中石化已经意识到了发展煤化工的重要性。

此外,从 2011 年 1 月 1 日起,神华集团位于包头的 60 万 t/a 的煤制烯烃项目开始商业化运行,标志着煤化工业务开始进入大规模产业化阶段。有统计显示,现在已经在建及筹建的煤化工项目的总投资额高达 1.5 万亿元以上。(刘丽)